

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether

Patent number: DE19727030
Publication date: 1999-01-07
Inventor: RHODE OLIVER DR [DE]
Applicant: HENKEL KGAA [DE]
Classification:
- **International:** C07H23/00; C11D1/825
- **European:** C07H15/04D
Application number: DE19971027030 19970625
Priority number(s): DE19971027030 19970625

Also published as:



WO9900400 (A1)

Abstract of DE19727030

New alkyl and/or alkenyl oligoglycoside silicon ethers are obtained by reacting alkyl and/or alkenyl oligoglycosides of formula (I): $R_1-O-[G]_p$, in which R_1 stands for an alkyl and/or alkenyl radical with 4 to 22 carbon atoms, G for a sugar radical with 5 or 6 carbon atoms and p equals 1 to 10, with epoxy silicon ethers of formula (II), in which R_2 stands for alkyl radicals with 1 to 4 carbon atoms, q equals 0 or 1 and n and m are independently equal to 1 to 5, in the presence of basic catalysts. These substances are useful as surfactants, in particular as emulsifiers, but also as fatty substances and polysiloxane substitutes, for preparing surfactant products, in particular cosmetic compositions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift DE 197 27 030 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 07 H 23/00
C 11 D 1/825

21 Aktenzeichen: 197 27 030.1
22 Anmeldetag: 25. 6. 97
43 Offenlegungstag: 7. 1. 99

DE 197 27 030 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Rhode, Oliver, Dr., 40597 Düsseldorf, DE

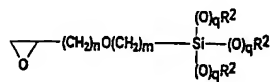
56 Entgegenhaltungen:
EP 06 12 759 A1
WO 94 29 324 A1
WO 94 29 323 A1
WO 94 29 322 A1

54 Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether

57 Vorgeschlagen werden neue Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether, die man erhält, indem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt,



in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen. Die Stoffe eignen sich als Tenside, speziell als Emulgatoren, aber auch als Ölkörper und Polysiloxanersatz, zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, insbesondere kosmetischen Zubereitungen.

DE 197 27 030 A 1

Best Available Copy

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidether, die man durch Ringöffnung von Epoxysiliconethern mit Glykosiden erhält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

Stand der Technik

10

Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside mit ausgezeichneten Schaumeigenschaften dar. Das Emulgiervermögen dieser Tenside läßt indes zu wünschen übrig, weswegen man in der Vergangenheit vielfach versucht hat, die Hydrophilie bzw. Lipophilie dieser Verbindungsklasse durch Derivatisierung zu verändern, d. h. den gewünschten Erfordernissen anzupassen. Bekannt sind in diesem Zusammenhang Kondensationsprodukte von Alkyloligoglucosiden mit Ethylenoxid oder Oligoglycerinen.

15

Aus der Europäischen Patentschrift EP-B1 0612759 (Wacker) ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von speziellen Alkylglucosidsiliconethern bekannt, bei dem man zunächst Mono- oder Oligosaccharide mit ungesättigten Alkoholen umsetzt und die resultierenden Alkenylglykoside dann mit einer Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organosiliciumverbindung kondensiert. Diese tensidischen Siliconverbindungen zeigen ein deutlich verbessertes Emulgiervermögen, sind jedoch was die Stabilisierung von Emulsionen bei höheren Temperaturen angeht nicht völlig befriedigend. Ein weiterer Nachteil besteht in ihrer aufwendigen Herstellung.

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue glykosidische Siliconverbindungen zur Verfügung zu stellen, die über verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften verfügen und dabei leichter herzustellen sind.

25

Beschreibung der Erfindung

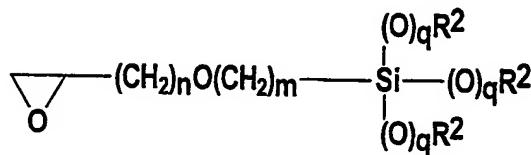
Gegenstand der Erfindung sind Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether, die man erhält, indem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),

30



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt,

35



40

(II)

in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

45

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen glykosidischen Siliconverbindungen nicht nur über ausgezeichnete Emulgiereigenschaften verfügen, sondern Emulsionen auch bei längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen zuverlässig stabilisieren. Sie besitzen zudem lipophile Eigenschaften, weswegen sie sich auch als polare Ölkörper, speziell als Ersatzstoffe für konventionelle Siliconöle vom Typ der Polysiloxane eignen. Ein weiterer Vorteil besteht in ihrer äußerst einfachen Herstellung.

50

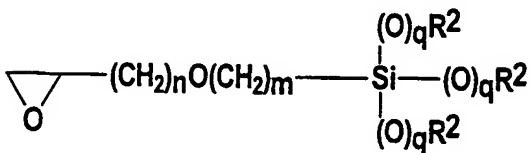
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



55

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt,

60

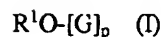


65

(II)

in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0301298 und WO 90/03977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Epoxysiliconether

Epoxysiliconether der genannten Art stellen bekannte Stoffe dar, die nach den üblichen Verfahren der präparativen Chemie hergestellt werden können. Sie sind beispielsweise unter der Marke Silan-Z-6040 der Firma Dow Corning erhältlich. Vorzugsweise werden Epoxysiliconether der Formel (II) eingesetzt, bei denen R^2 für Methyl, p für 1 sowie n und m für 1 oder 3 stehen. Üblicherweise setzt man die Glykoside und die Siliconether im molaren Verhältnis von 1 : 0,95 bis 1 : 1,2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1,1 ein.

Katalysatoren

Die Auswahl des basischen Katalysators ist an sich unkritisch. Grundsätzlich können Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, - C_1 - C_4 -alkoholate sowie Ammoniak, Alkylaminen und/oder Alkanolaminen eingesetzt werden. Typische Beispiele sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriummethylat, Methylamin, Ethanolamin und dergleichen. Üblicherweise setzt man die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Glykoside – ein.

Ringöffnungsverfahren

Die Öffnung des Epoxidrings der Siliconether durch die primäre Hydroxylgruppe des Glykosids kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. So wird beispielsweise in der DE-A1 42 23 581 (Henkel) die Ringöffnung von Epoxiden mit Glucosiden prinzipiell beschrieben. Vorzugsweise wird die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 100°C durchgeführt. Niedrigere Temperaturen sind prinzipiell möglich, sofern das Glucosid unter diesen Bedingungen flüssig vorliegt und eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit akzeptabel ist. Temperaturen oberhalb von 100°C können zur Zersetzung des Zuckerkörpers führen und sind daher weniger vorteilhaft.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen glykosidischen Siliconether reduzieren die Grenzflächenspannung und fördern die Emulgierung von ansonsten nicht miteinander mischbaren Phasen. Des weiteren eignen sie sich als Ersatzstoffe für Polysiloxanöle, d. h. als polare Ölkörper. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Tenside zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln sowie als Emulgatoren bzw. Ölkörper zur Herstellung kosmetischer und/oder pharmazeutischer Zubereitungen, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 75 und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein können.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden die neuen glykosidischen Silicone zusammen mit Alkyloligoglucosiden und gegebenenfalls Periglanzwachsen zur Herstellung von schaumstarken, lagerstabilen Siliconshampoos mit ausgezeichneten avivierenden und konditionierenden Eigenschaften sowie brillantem Perlglanz eingesetzt.

Im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung können die neuen glykosidischen Siliconether zusammen mit weiteren anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden eingesetzt werden. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acylactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54–124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123–217 verwiesen.

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Zubereitungen, die unter Verwendung der neuen glykosidischen Siliconether hergestellt werden, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwaxe, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insekten repellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C_6 - C_{18} -Fettsäuren, Ester von C_6 - C_{22} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C_6 - C_{22} -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C_6 - C_{22} -Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und die von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{6/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie

(13) Polyalkylenglycole

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind literaturbekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Oberfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwache kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen; sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglycosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -di-ester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglycoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. ein quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvion), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikro-

wachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter anderen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoce-
 5 ramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitamin komplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinyl-pyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodi-
 10 fizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoesäure sowie ihre Ester und Derivate (z. B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z. B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z. B. Oxybenzon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phe-
 15 nylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzylidenbornan-2-on, Methylbenzylidencampher und dergleichen. Weiterhin kommen für diesen Zweck auch feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als
 20 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische
 25 Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton.

Als Parfümöle seien genannt die Extrakte von Blüten (Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Moschus, Zibet und Castoreum. Als synthetische bzw. halbsynthetische Parfümöle kommen Ambroxan, Eugenol, Isoeugenol, Citronellal, Hydroxycitronellal, Geraniol, Citronellol, Geranylacetat, Citral, Ionon und Methylionon in Betracht.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rücklaufkühler wurden 389 g (1 mol) Octylglucosid (DP = 1,6) vorgelegt, aufgeschmolzen und mit 0,2 g (entsprechend 0,5 Mol-% bezogen auf das Glucosid) Natriumhydroxid versetzt. Sobald die Schmelze rührfähig war, wurden portionsweise 260 g (1,1 mol) [3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-tri-

methoxysilan mit einer Geschwindigkeit zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 180°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h weitergerührt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Wasser zu einer Paste mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% verarbeitet.

Beispiel 2

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rücklaufkühler wurden 413 g (1 mol) Dodecylglucosid (DP = 1,4) vorgelegt, aufgeschmolzen und mit 0,2 g (entsprechend 0,5 Mol-% bezogen auf das Glucosid) Natriumhydroxid versetzt. Sobald die Schmelze rührfähig war, wurden portionsweise 260 g (1,1 mol) [3-(2,3-Epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilan mit einer Geschwindigkeit zugetropft, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 180°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h weitergerührt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Wasser zu einer Paste mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% verarbeitet.

Anwendungsbeispiele 3 bis 11, Vergleichsbeispiel V1

Perlglanzwachse wurden aufgeschmolzen, mit den Siliconverbindungen, den weiteren tensidischen Inhaltsstoffen versetzt und mit Wasser auf 100 g ergänzt. Nach Homogenisierung wurden die Shampooformulierungen 1 Woche bei 40°C gelagert. Die Viskosität der Produkte wurde nach der Brookfieldmethode (23°C, Spindel 5,10 Upm) ermittelt, die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell bestimmt und mit (+) = trüb oder (-) = trübungsfrei beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Prozentangaben als Gew.-%).

Tabelle 1

Perlglanzshampoos

Komponenten	3	4	5	6	7	8	9	10	11	V1
Kokosalkyloligoglucosid	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Cocoamidopropyl Betaine	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Esterquat*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Siliconether gemäß Beispiel 1	1,0	2,0	3,0	4,0	-	-	-	-	-	-
Siliconether gemäß Beispiel 2	-	-	-	-	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	-
Dimethylpolysiloxan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0
Ethylenglycoldistearat	1,0	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0
Laurinsäuremonoglycerid	-	1,0	-	-	-	-	-	-	0,5	-
Äpfelsäurecetylster	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
Distearyl ether	-	-	-	1,0	-	-	1,0	-	0,5	-
Stearon	-	-	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-
Wasser	ad 100									
Viskosität [Pas]	2,8	2,9	3,0	3,1	3,9	4,0	3,7	3,7	3,8	>4,0
Feinteiligkeit	1	1	1	1	2	2	1	2	1	4
Perlglanz	1	2	1	1	1	1	1	1	1	5
Trübung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

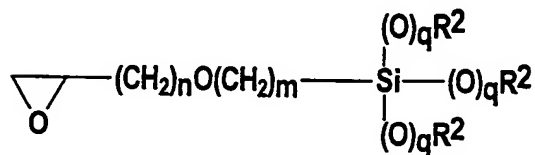
*) Dehyquart® F 75 (Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

Patentansprüche

1. Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconether, dadurch erhältlich daß man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



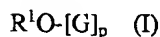
in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt,



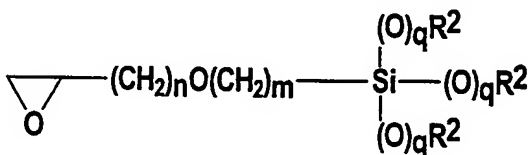
(II)

in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

2. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit Epoxysiliconethern der Formel (II) umsetzt,



(II)

in der R^2 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q für 0 oder 1 und n und m unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 5 stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Siliconether der Formel (II) einsetzt, bei denen R^2 für Methyl sowie n und m für 1 stehen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Glykoside und die Siliconether im molaren Verhältnis von 1 : 0,95 bis 1 : 1,2 einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man basische Katalysatoren einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, -oxiden, -carbonaten, -hydrogencarbonaten, -C₁-C₄-alkoholaten sowie Ammoniak, Alkylaminen und/oder Alkanolaminen.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Glykoside – einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 100°C durchführt.

8. Verwendung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern nach Anspruch 1 als Tenside zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

9. Verwendung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern nach Anspruch 1 als Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

10. Verwendung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosidsiliconethern nach Anspruch 1 als Ölkörper zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.